

การเคลื่อนไหวของพอลิเมอร์ด้วยฟิล์มบางหลักขั้นของพอลิอิเล็กโทรไลต์
เพื่อปรับปรุงความคงทนของสีต่อการซัก

นางสาวจุฬารัตน์ เอี่ยมสมัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4069-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COATING OF POLYAMIDE FIBERS WITH POLYELECTROLYTE
MULTILAYER THIN FILMS TO IMPROVE WASH FASTNESS

Miss Chularat Iamsamai

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

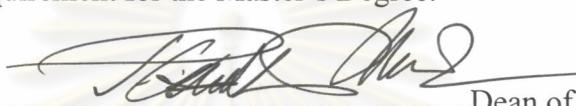
Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-17-4069-7

Thesis title Coating of Polyamide Fibers with Polyelectrolyte Multilayer Thin Films To Improve Wash Fastness
By Miss Chularat Iamsamai
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor Assistant Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.
Thesis Co-advisor Mr. Stephan T. Dubas

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree.

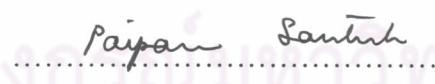

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


.....Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Mr. Stephan T. Dubas)


.....Member
(Associate Professor Paiparn Santisuk)


.....Member
(Associate Professor Kawee Srikulkit, Ph.D.)

จุฬารัตน์ เอี่ยมสมัย : การเคลือบเส้นใยโพลิเอไมด์ด้วยพิล์มบางหlaysชั้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ตเพื่อปรับปรุงความคงทนของสีต่อการซัก. (COATING OF POLYAMIDE FIBERS WITH POLYELECTROLYTE MULTILAYER THIN FILMS TO IMPROVE WASH FASTNESS)
อ.ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ประณัญ พธิยะราช และ อ.ที่ปรึกษาร่วม : Mr. Stephan T. Dubas 111 หน้า.
ISBN 974-17-4069-7.

พิล์มบางหlaysชั้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ตถูกเคลือบบนเส้นใยโพลิเอไมด์ ได้แก่ เส้นใยในلونและไนน์ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer และนำมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิค Spectrophotometry สำหรับเส้นใยในلونจะถูกเคลือบด้วยพิล์มบางหlaysระหว่าง poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) ซึ่งเป็นโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ตและสีย้อมแอสิด Scarlet พบร่วบปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างพิล์มบางหlays คือ เวลาในการดูดซับความเข้มข้นของเกลือ ความเข้มข้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ต และความเข้มข้นของสีย้อม การเติบโตของพิล์มบางหlays ก็โดยประมาณใน 15 วินาทีแรกของการดูดซับ จากนั้นการเติบโตของพิล์มบางหlaysจะคงที่ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติบโตของพิล์มบางหlaysที่เพิ่มขึ้น ยังเกิดจากการเพิ่มความเข้มข้นของเกลือและความเข้มข้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ต จนถึง 0.5 M และ 1 mM ตามลำดับ จากนั้นการเติบโตของพิล์มบางหlaysลดลง ในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมแอสิดจนถึง 50 mM ยังสามารถทำให้พิล์มบางหlaysเติบโตมากขึ้น ส่วนพฤติกรรมการติดสีและการหลุดออกของสีย้อมแอสิดบนเส้นใยไนน์ พบร่วบปัจจัยที่มีผลต่อการติดสี ได้แก่ เวลาในการดูดซับ ปริมาณความเข้มข้นของเกลือ และความเป็นกรดเป็นด่างของสารละลายสีย้อม ในขณะที่ความเร็วในการหมุนตัวของรับในสารละลายไม่มีผลต่อการติดสี สำหรับพฤติกรรมการหลุดออกของสี พบร่วบ ความเร็วในการหลุดออกของสีย้อมขึ้นกับเวลา ณ อุณหภูมิคงที่ ส่วนภาวะความเป็นกรดเป็นด่างของสารละลายซักล้างมีผลต่อปริมาณการหลุดออกของสีย้อม โดยเมื่อสารละลายซักล้างมีความเป็นด่างมากขึ้นจะทำให้ปริมาณการหลุดออกของสีย้อมเพิ่มขึ้น การเคลือบพิล์มบางหlaysชั้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ตบนเส้นใยไนน์ที่ย้อมแล้วสามารถปรับปรุงสมบัติความคงทนของสีต่อการซัก โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการป้องกันการหลุดออกของสีย้อมแอสิดบนเส้นใยไนน์โดยการเคลือบพิล์มบางหlaysชั้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ตจาก PDADMAC กับ poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) (PSS-co-MA) และ PDADMAC กับ poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) ในภาวะ pH 4.5 และ 3 ตามลำดับ พบร่วบ ความหนาของพิล์มบางหlaysที่สร้างจาก PDADMAC กับ PSS-co-MA ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการป้องกันการหลุดออกของสี ในขณะที่การเพิ่มความหนาของพิล์มบางหlaysที่สร้างจาก PDADMAC กับ PSS สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันการหลุดออกของสีได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพิล์มบางหlaysที่ขั้นสุดท้ายของพิล์มบางหlaysเป็น PSS มีประสิทธิภาพในการป้องกันการหลุดออกของสีย้อมแอสิดบนเส้นใยไนน์ได้ดีที่สุด โดยสามารถลดการหลุดออกของสีย้อมแอสิดได้ 47 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเส้นใยไนน์ที่ไม่ผ่านการเคลือบด้วยพิล์มบางหlaysชั้นของโพลิอิเล็กโกร์ไอล์ต

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....

ลายมือชื่อนิสิต.....Rueel.....Daniel.....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....prof. Dr. พธิยะราช

ปีการศึกษา.....2548.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....S. Dubas

4672534323 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
 KEY WORD: POLYELECTROLYTE MULTILAYER / LAYER-BY-LAYER / ACID DYE /
 NYLON / SILK

MISS CHULARAT IAMSAMAI : COATING OF POLYAMIDE FIBERS WITH
 POLYELECTROLYTE MULTILAYER THIN FILMS TO IMPROVE WASH
 FASTNESS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. PRANUT POTIYARAJ, Ph.D.,
 THESIS COADVISOR : Mr. STEPHAN T. DUBAS, 111 pp. ISBN 974-17-4069-7.

Polyelectrolyte multilayer thin films (PEM) were coated on polyamide fibers, namely nylon and silk fibers, using the Layer-by-Layer technique and characterized using the spectrophotometry technique. PEM built from poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and Scarlet acid dye were coated on nylon fibers and the parameters controlling the growth of the PEM were found to be: deposition time, salt concentration, polyelectrolyte concentration, and dye concentration. The deposition of the PEM was complete and constant even with deposition time as short as 15 seconds. The growth of the PEM increased with increasing salt concentration and polyelectrolyte concentration up to 0.5 M and 1 mM, respectively. Beyond either of these concentrations, the deposition of the PEM films decreased. Although PDADMAC concentration above 1mM lead to a decrease in film thickness, increasing dye concentration had a different effect and lead to a constant increase even with concentration as high as 50 mM. Regarding the acid dye loading and release behavior on silk, it was found that the main parameters influencing its loading were exhaustion time, salt concentration, and pH condition of dye bath. On the other hand, the spinning rate of the fibers in the solution shown to have no effect on the dye loading. The results also indicated that the rate of dye release depended mainly on the immersion time at constant temperature and on the pH of the soaping solution. When the pH of the soaping solution was increased, the amount of dye release was also increased. In the last part of the work, PEM were coated on dyed silk to improve the wash fastness of the fibers. The efficiency of the dye release protection was investigated by coating PEM built from PDADMAC with poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) (PSS-co-MA) and PDADMAC with poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) at pH 4.5 and pH 3, respectively. It was found that increasing thickness of the PDADMAC/PSS-co-MA PEM did not improve the efficiency of dye release protection. Contrarily, increasing thickness of the PEM assembled from PDADMAC and PSS resulted in a better dye release protection especially when the top layer was PSS. In that case the dye release was found to be about 47 percents less than conventional uncoated dyed silk (no PEM).

Department.....Materials Science.....

Student's signature.....Chularat Iamsama

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature.....Pranut Potiyaraj

Academic year.....2005.....

Co-advisor's signature.....Stephan Dubas

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express my deep gratitude to Assistant Professor Dr. Pranut Potiyaraj and Mr. Stephan T. Dubas, my advisors, for their valuable guidance, advice and encouragement throughout this work.

I wish to extend my sincere thanks to Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, Associate Professor Paiparn Santisuk, and Associate Professor Dr. Kawee Srikulkit for their advice, motivating comments, participation as thesis committees and assistance for my study and the Department of Materials Science, Chulalongkorn University for graduate courses.

I gratefully acknowledge the generous access to research facilities and chemical support from Metallurgy and Materials Science Research Institute. The nylon multifilament used in this study was kindly supported by Asia Fiber Co.Ltd.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my family and all my friends for their love, encouragement and worthy moral support throughout my study at Chulalongkorn University.



CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xvi
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Definition and general description of polyelectrolyte.....	4
2.2 Formation of polyelectrolyte multilayer thin films.....	8
2.3 Parameters controlling the growth of PEM.....	10
2.3.1 Type of polyelectrolyte.....	10
2.3.2 Effect of polymer charge density.....	10
2.3.3 Influence of ionic strength.....	11
2.3.4 Effect of type of salt.....	12
2.3.5 Type of solvent.....	13
2.4 Useful substrates.....	13
2.5 Textile fiber substrates.....	15
2.5.1 Nylon fiber.....	15
2.5.2 Silk fiber.....	18
2.6 Spectrophotometer.....	20
2.7 Kubelka-Munk equation.....	20
2.8 Dyes for protein fibers.....	21
2.9 Color fastness to washing ISO 105-C01.....	23
2.10 Literature reviews.....	24

CHAPTER	Page
III EXPERIMENTAL.....	30
3.1 Materials.....	30
3.1.1 Substrates.....	30
3.1.2 Chemicals.....	31
3.2 Equipments.....	35
3.2.1 Experimental equipments.....	35
3.2.2 Characterized equipments.....	37
3.3 Methodology.....	39
3.3.1 Substrate preparation.....	39
3.3.2 Solution preparation.....	40
3.3.3 Preparation of polyelectrolyte multilayer thin films.....	40
3.3.4 Dyeing process.....	41
3.3.5 Color fastness to washing test.....	41
3.3.6 Specific experimental condition.....	42
IV RESULTS AND DISCUSSION.....	55
4.1 Preliminary study of the construction of polyelectrolyte multilayers on glass slide using the Layer-by-Layer technique.....	55
4.1.1 Study the possibility of construction of PEM from Chitosan and Nylosan dye on glass slide.....	55
4.1.2 Study the solvatochromic behavior of the Nylosan dye solution.....	56
4.1.3 Study the potential use of Chitosan-Nylosan thin films as an alcohol sensor.....	58
4.2 Study the construction of PEM and parameters controlling the growth of PEM on nylon multifilament.....	60
4.2.1 Investigation of the condition of PEM formation on nylon multifilament.....	60
4.2.2 Parameters controlling the growth of PEM on nylon multifilament.....	64
4.3 Dye loading and release behavior of silk multifilament.....	73
4.3.1 Dye loading behavior.....	73
4.3.2 Dye release behavior.....	76

CHAPTER	Page
4.4 The stability of PEM on silicon wafer.....	80
4.5 Improving color fastness to wash of dyed silk multifilament by coating with PEM.....	90
4.5.1 Efficiency of PEM from PDADMAC/PSS-co-MA on dye release protection.....	90
4.5.2 Efficiency of PEM from PDADMAC/PSS on dye release protection.....	92
4.5.3 Comparison the efficiency to protect dye release between uncoated dyed silk, PEM from PDADMAC/PSS-co-MA coated dyed silk and PDADMAC/PSS coated dyed silk.....	96
V CONCLUSIONS.....	97
REFERENCES.....	99
APPENDICES.....	102
APPENDIX A.....	103
APPENDIX B.....	106
APPENDIX C.....	108
APPENDIX D.....	109
BIOGRAPHY.....	111



ศูนย์วิทยบรังษยการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	Page
2.1 Selected classes of polyelectrolytes.....	6
2.2 Structures of ionic sites of PEL.....	7
2.3 The side groups of silk fiber.....	19
3.1 Experimental condition of the possibility construction of PEM from Chitosan and Nylosan dye on glass slide.....	43
3.2 Experimental condition of the solvatochromic behavior of the Nylosan dye solution.....	43
3.3 Experimental condition of the potential use of Chitosan-Nylosan thin films as an alcohol sensor.....	43
3.4 Experimental condition of dye ability on nylon multifilament.....	44
3.5 Experimental condition of the preparation of PEM on nylon multifilament at pH 11.....	45
3.6 Experimental condition of the study parameters controlling the growth of PEM on nylon multifilament.....	46
3.7 Experimental condition of the study parameters controlling of dye loading.....	47
3.8 Dye loading condition of each experiment.....	48
3.9 Experimental condition of the study of dye release.....	48
3.10 Experimental condition of selected the suitable polyelectrolyte pairs to construct PEM on silicon wafer.....	50
3.11 Experimental condition of effect of salt concentration and pH condition on the growth of PEM from PDADMAC/PSS-co-MA on silicon wafer.....	50
3.12 Dyed silk condition before coating PEM.....	51
3.13 Experimental condition of constructed PEM from PDADMAC/PSS-co-MA.....	51
3.14 Washing condition of coated dyed silk with PEM from PDADMAC/PSS-co-MA.....	52
3.15 Experimental condition of constructed PEM from PDADMAC/PSS.....	52

TABLE	Page
3.16 Washing condition of coated dyed silk with PEM from PDADMAC/PSS.....	53
3.17 Experimental condition of construction PEM from PDADMAC/PSS-co-MA, PDADMAC/PSS at same thickness on dyed silk.....	53
3.18 Washing condition of coated PEM from PDADMAC/PSS-co-MA, PDADMAC/PSS at same thickness on dyed silk.....	54
4.1 Approximately thickness vs. color of PEM on silicon wafer.....	82
4.2 Approximately thickness vs. color as a function of salt concentration and pH condition of PEM from PDADMAC/PSS-co-MA 20 and 40 layers.....	86
4.3 Approximately thickness of PEM from PDADMAC/PSS-co-MA after immersed overnight in solution pH 10.....	89


ศูนย์วิทยบรังษยการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
3.13 Different substrates onto holder; multifilament (A), silicon wafer substrate (B).....	40
3.14 Demonstration of the construction PEM on multifilament.....	41
3.15 Color fastness to washing test.....	42
4.1 Absorbance value at 540 nm of a Chitosan–Nylosan thin film as a function of the number of deposited layers.....	56
4.2 λ_{max} absorbance values of the Nylosan dye in solution of (A) increasing ionic strength: 0, 0.1, 0.5 and 1M NaCl; (B) increasing pH: 3, 4, 5 and 7; (C) increasing ethanol content in water: 0, 10, 20, 30 and 40%.....	57
4.3 Increase in absorbance at 600 nm of the Nylosan dye as a function of various environments. Changes in absorbance when the dye is deposited into PEM(diamonds). Changes in absorbance when the Nylosan dye is dissolved in a water/ethanol mixture(triangles).....	58
4.4 Schematic of the chemical structure of nylon 6.....	60
4.5 Schematic of amine end group in acidic condition.....	61
4.6 Schematic of chemical reaction of amide group in acidic condition.....	61
4.7 Schematic of carboxylic end group in basic condition.....	61
4.8 Schematic of chemical reaction of amide group in basic condition.....	62
4.9 K/S value at 510 nm of dyed nylon multifilament as a function of the pH of Scarlet G dye bath.....	62
4.10 K/S value as a function of the number of PDADMAC-Dye layer (squares) and number of dye layers (diamonds).....	63
4.11 Schematic of PEM from PDADMAC/Scarlet dye on nylon multifilament (A) and dyed nylon multifilament with Scarlet dye (B) at pH 11.....	63
4.12 K/S value of the nylon multifilament as a function of the deposition time of the multifilament in the PDADMAC and Scarlet G dye solutions.....	65
4.13 K/S value of the nylon multifilament as a function of the fixed deposition time of the multifilament 5 minutes in Scarlet G dye solution.....	66
4.14 K/S value of the nylon multifilament as a function of the fixed deposition time of the multifilament 5 minutes in PDADMAC solution.....	66

FIGURE

Page

4.15 Schematic of interior of a multilayer. Represent by two oppositely charged polymer strand (a), is intrinsically compensated as-made; with the addition of salt, extrinsic compensation occurs (b), as ions swell the multilayer, competing for polymer charge; In the presence of additional polyelectrolyte,(c), overcompensation from the surface into the film is seen.....	67
4.16 K/S value on the nylon multifilament as a function of the salt concentration in the PDADMAC and Scarlet dye solution.....	68
4.17 Absorbance value on the glass slide as a function of the salt concentration in the PDADMAC and Scarlet dye solution.....	69
4.18 K/S value of the nylon multifilament as a function of PDADMAC and Scarlet dye at same concentration.....	70
4.19 K/S value of the nylon multifilament for increasing PDADMAC concentration with fixed Scarlet dye concentration 0.5 mM.....	71
4.20 Log scale of K/S value of the nylon multifilament for increasing dye concentration with fixed PDADMAC 1 mM. Inset: Normal scale of K/S value of the nylon multifilament for increasing dye concentration with fixed PDADMAC 1 mM.....	72
4.21 K/S value of dyed silk as a function of the exhaustion time.....	74
4.22 K/S value of dyed silk in varied speed of spinner.....	75
4.23 Effect of salt concentration and pH condition of dye solution on dye loading on silk.....	75
4.24 Dye release behavior of different length of dyed silk in soaping solution.....	77
4.25 The kinetic of dye release from silk in soaping solution pH 9.78 (squares) and pH 6 (diamonds).....	78
4.26 Absorbance as a function of pH of soaping solution.....	79
4.27 K/S of dyed silk after wash as a function of pH of soaping solution.....	79
4.28 The idea which expect to improve color fastness to washing of dyed silk.....	80
4.29 The expected mechanism of dye release during washing process.....	81

FIGURE	Page
4.30 The approximately thickness as a function of the number of layers for a PDADMAC/Alginate and PDADMAC/PSS-co-MA multilayers deposited on silicon wafer.....	83
4.31 Schematic of the interference of anionic surfactant on PEM.....	85
4.32 Effect of pH of polyelectrolyte solution on 40 layers PEM from PDADMAC/PSS-co-MA growth at salt concentration 1 M.....	87
4.33 Schematic of PEM from PDADMAC/PSS-co-MA on silicon wafer at different pH condition.....	88
4.34 Effect of the number of layers on dye release behavior.....	91
4.35 Schematic of Hypothesis A.....	92
4.36 Effect of the number of layers at varied salt concentration on dye release behavior.....	93
4.37 Dye release from coated silk with PEM from PDADMAC/PSS which was PDADMAC and PSS on top layer.....	94
4.38 Schematic of Hypothesis B.....	95
4.39 Schematic of Hypothesis C.....	95
4.40 Comparison of dye release between uncoated dyed-silk, PDADMAC/PSS-co-MA coated dyed silk and PDADMAC / PSS coated dyed silk.....	96

ศูนย์วิทยบรังษยการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

PEL	:	Polyelectrolyte
PEM	:	Polyelectrolyte Multilayer Thin Films
LbL	:	Layer-by-Layer technique
ESA	:	Electrostatic self - assembly
PDADMAC	:	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
PSS	:	Poly(sodium 4-styrene sulfonate)
PSS-co-MA	:	Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid)
K/S	:	Ratio of absorption, K, to scattering, S.
R	:	Reflectance
mM	:	milli Molar
M	:	Molar
nm	:	nanometer
A°	:	Angstrom
min	:	minute
V	:	Voltage
C.I.	:	Color Index
<i>et al.</i>	:	<i>et alii</i>

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย